



COPY OF PAPERS
ORIGINALLY FILED

PARTIAL TRANSLATION OF JP 57-5018 B2 FOR IDS

Publication Date: January 28, 1982
Patent Application Number: Sho 51-13641
Filing Date: February 10, 1976
Inventor: Hideo YASUDA
Applicant: Japan Storage Battery Co., Ltd.

(page 71, col. 1, lines 18 to 27)

(57) Claim

1 A method for manufacturing a positive electrode plate for an alkaline storage battery, characterized in that an impregnation and neutralization process of nickel hydroxide serving as an active material for the positive electrode plate includes at least one process of impregnating an active material support such as a sintered-type nickel substrate with an impregnant solution of a cobalt salt or an impregnant solution in which a cobalt content is larger than a nickel content in addition to an impregnant solution containing a nickel salt as a principal component, followed by a neutralization by an alkali aqueous solution, thereby allowing a cobalt hydroxide, which does not form a solid solution with a nickel, to be contained.

* * * * *

RECEIVED
MAR 18 2002
TC 1700

⑪特許公報 (B2)

昭57-5018

⑤Int.Cl.³
H 01 M 4/28識別記号
厅内整理番号

2117-5H

⑪公告 昭和57年(1982)1月28日
発明の数 1

(全4頁)

1

④アルカリ蓄電池用正極板の製造方法

⑪特 願 昭51-13641
⑫出 願 昭51(1976)2月10日
公 開 昭52-97127
⑬昭52(1977)8月15日⑭発明者 安田秀雄
京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場
町1番地日本電池株式会社内⑮出願人 日本電池株式会社
京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場
町1番地

⑯代理人 弁理士 鈴木彬

⑰引用文献
特公 昭48-18740 (JP, B1)
特公 昭48-37178 (JP, B1)

⑤特許請求の範囲

1 正極板の活物質である水酸化ニッケルの含浸中和工程において、ニッケル塩を主成分とする含浸液の他に、コバルト塩の含浸液、或いはコバルトの含有量がニッケルの含有量よりも多い含浸液を、焼結式ニッケル基板等の活物質保持体に含浸したのちアルカリ水溶液で中和する工程を少くとも1回以上おこなつて、ニッケルと固溶体を形成しない水酸化コバルトを含有させたことを特徴とするアルカリ蓄電池用正極板の製造方法。

発明の詳細な説明

本発明は密閉型ニッケルカドミウム蓄電池用正極板の製造法に関するもので、その特徴とするところは、活物質である水酸化ニッケルの含浸、中和工程において、ニッケルを主成分とする含浸液の他に、コバルトを主成分とする含浸液を焼結式ニッケル基板等の活物質保持体に含浸したのちアルカリ水溶液で中和する工程を少なくとも1回以上行うことにある。そして、この様な方法にて正極板を製造することにより密閉型電池にした場合

でも負極板を正極板の容量以上に充電することを可能ならしめ、その結果、長期間性能の安定した電池を得ることを目的とするものである。

密閉型ニッケル・カドミウム蓄電池においては、5 負極板の固有容量は一般に正極板のそれよりも多く、電池の容量が正極制限となる様に構成される。これは、充電時に吸収困難な水素ガスが負極板より発生することを防止するためにおこなわれる。しかしながら、カドミウム負極板は充放電サイクルを繰返すと、次第に結晶が粗大化してくる。そのため、長期間充放電サイクルを続けると、正極制限電池であつた電池がやがて負極制限となり、放電容量は著しく低下するという欠点があつた。この現象は、常温以下で使用される場合は、それ15 程頗著に現われないが、35℃以上の高温になると頗著になつてくる。とくに、近年のように用途が広がり、非常灯々具のような45℃前後で使用される場合では、前述したような負極板の容量低下が促進されることになる。従つて、負極板の容量は正極板よりも多ければ多い程よい。

しかるに、負極板の容量が正極板のものよりも多くに多い場合でも、もしも正極板ならびに負極板を未化成のまま(完全放電状態)で組み立て、密閉化した場合には、充電時に正極から酸素が発25 生すると、負極板上で、その酸素の吸収がおこるため、負極中の未充電の活物質であるCd(OH)₂の充電が進行せず充電終了時の負極板には負極板と正極板の固有容量の差だけのCd(OH)₂が残存していることになる。Cd(OH)₂上では殆んどガス吸収がおこらないことや、Cd(OH)₂がCdに比し、電気伝導性がはるかに悪いことを考慮に入れると、充電終了時の負極板にはできるだけCd(OH)₂が少ない方が良い。そこで、電池を組み立てる際には負極板に正35 極板の充電可能な容量に相当する量だけのCd(OH)₂を残して、残りは充電状態のCdにしておくのが普通である。

2

負極活物質である $\text{Cd}(\text{OH})_2$ の一部を Cd にするには電池に組立てる前にアルカリ溶液中で一定量充電したり、一部あるいは完全充電後、適量放電すること等によつて可能であるが、その後負極板をそのまま湯洗して空気中で乾燥すると活性な Cd が酸化されたり、発火してしまうため、不活性雰囲気で乾燥するが、真空乾燥を行う必要があつた。

本発明は、これらの煩雑な工程を必要とすることなく放電状態のままでカドミウム負極板を放電状態の正極板とともに、密封容器に入れて密閉化して正極板の容量以上に充電することを可能ならしめる電池を提供する正極板の製造方法に関するものである。以下、その効果を実施例にて説明する。

実施例 1

多孔度約 80% の焼結式ニッケル基板に比重 1.580 (20°C) の硝酸コバルト水溶液を減圧含浸したのち、アルカリ水溶液に浸漬してから湯洗、乾燥した。つぎに、比重 1.580 (20°C) の硝酸ニッケル水溶液を減圧含浸したのち、アルカリ水溶液に浸漬してから湯洗、乾燥するという操作を数回繰り返して公称容量が 1.5 Ah の正極板を製作した。

実施例 2

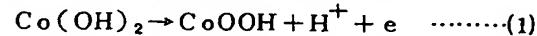
多孔度約 80% の焼結式ニッケル基板に比重 1.580 (20°C) の硝酸ニッケル水溶液を減圧含浸したのちアルカリ水溶液に浸漬してから湯洗、乾燥するという操作を数回繰り返してから、最後に比重 1.580 (20°C) の硝酸コバルト水溶液を減圧含浸したのちアルカリ水溶液に浸漬してから湯洗乾燥という操作を 2 回繰り返して公称容量が 1.5 Ah の正極板を製作した。

実施例(1)で得た本発明による正極板と正極板の固有容量よりも 0.8 Ah 多い従来の未化成のカドミウム負極板とを組み合せ、電解液に比重 1.250 (20°C) の KOH_{aq} を用いて、公称容量が 1.5 Ah の円筒型密閉ニッケル・カドミウム電池 A を製作した。また、実施例(2)で得た本発明による正極板を用いて同様に公称容量が 1.5 Ah の円筒型密閉型ニッケル・カドミウム電池 B を製作した。

さらに、従来の未化成の正極板と、それよりも 0.8 Ah だけ固有容量の多い従来の未化成のカドミウム負極板とを組み合せ、電解液に比重 1.250

(20°C) の KOH_{aq} を用いた公称容量が 1.5 Ah の従来型の円筒型密閉型ニッケル・カドミウム電池 C を製作した。

なお、実施例(1)および、実施例(2)で得た正極板の活物質に含まれる水酸化コバルトの量は含浸增量から求めて 0.8 Ah に相当する量であつた。又、その計算は水酸化コバルトが全て(1)式の反応に従つて酸化されると仮定して行なつた。



これらの電池を 45°C 1/30 CA で 45 h 充電したのち、10 A で 0.5 V まで放電するというサイクルを繰り返したときの放電容量の推移を図に示す。図からわかるように、本発明による電池 A 及び B の放電容量は 20 サイクルに至つても、その容量低下が殆んどないが、従来の電池 C の放電容量はかなり低下し、本発明による電池の優れていることがわかる。また、これらの電池を試験終了後、解体して調べた結果、従来型の電池 C は負極制限電池となつてゐるが、本発明による電池 A および B は正極制限電池であることが判明した。

何故本発明による電池の性能が優れているかを調べるために、硝酸ニッケルと硝酸コバルトの含有割合を種々変えた含浸液を用いて正極板を製作し、その充放電特性を調べた。その結果コバルト

の量がニッケルの量より多い含浸液を用いた場合には、活物質中に含まれるコバルト量からニッケル量を差し引いた残りのコバルトはニッケルと固溶体を形成せず、その 75~80% は充電されても放電出来ないことが判明した。又、この現象は含浸液中のコバルト量がニッケル量より多い場合のみ見られるもので、数回の含浸操作を繰り返す時に、前述した実施例の様に 1 回だけコバルト量の多い含浸液を用いても同様の効果が認められた。

すなわちコバルトを主成分とする含浸液を用いたときに保持できる活物質量を W_g とすると、

$$W \times \frac{\text{含浸液中に含まれるニッケルよりも多いコバルト量}}{\text{含浸液中に含まれるニッケルとコバルトの総量}} \quad g$$

の量の 75~80% は充電されても放電されないことがわかつた。おそらくコバルトとニッケルの混合含浸液を用いると、ニッケルと等量のコバルトはニッケルと固溶体を形成しやすく、ニッケルよりも多いコバルトは固溶体を形成しないで、水

酸化コバルトとして存在するため、この水酸化コバルトは充電できるが、その75～80%は放電できない状態になつているものと思われる。

本発明はこのように含浸液中のコバルトがニッケル量より多いことがポイントになつているため、5 実施例で説明したようにニッケルを含まない硝酸コバルトの水溶液を含浸液に用いても本発明の効果が得られる。このことから本発明による電池A およびBは最初の充電で正極活物質に含まれる水酸化コバルトが酸化されるが、ニッケルと固溶体を形成しないために、つぎの放電では、そのうちの20%～25%しか放電されないため、負極活物質中には正極活物質が完全放電されても、水酸化コバルトが酸化されるだけの電気量の75%～80%に相当するカドミウムが充電状態のままで残つてことになる。

即ち、未化成のカドミウム負極板を最初から一部充電して組んだと同じ効果を有しているため電池性能が優れているものと思われる。

この負極板に残る金属カドミウムの量は正極板に含まれる固溶体を形成しない水酸化コバルトの量によつてきまると考えられるので、その量はニ

ツケルを多く含む通常の含浸液には関係なく、コバルトを主成分とする含浸液を利用する含浸操作回数およびそのコバルトの含有量の値によつて制御できる。また、実施例の含浸液には硝酸コバルトの水溶液を用いたが、硫酸コバルトや塩化コバルト等の水溶液やそれらの混合液を用いても、これらの含浸液はアルカリ水溶液で処理されて水酸化コバルトが形成されるので、本発明に用いることが可能である。

10 以上のように、本発明は活物質である水酸化ニッケルの含浸中和工程において、ニッケルを主成分とする含浸液の他に、コバルトを主成分とする含浸液を活物質保持体に含浸したのちアルカリ水溶液で中和する工程を少くとも1回以上おこなうことにより、密閉型電池のままで負極板を正極板の容量以上に充電することを可能ならしめる電池を提供するものである。

図面の簡単な説明

15 図は本発明による電池A、Bおよび従来の電池Cの充放電サイクル経過に伴う放電容量の推移を示す比較特性図である。

